

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-149779

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl. C08G 65/38
C08J 5/22
C09J171/00
C09J181/06
H01M 8/02
H01M 8/10
// C08L 71:10

(21)Application number : 2003-348477

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.2003

(72)Inventor : SAKAGUCHI YOSHIMITSU
KITAMURA KOTA
NAGAHARA SHIGENORI
YAMASHITA MASAHIRO

(30)Priority

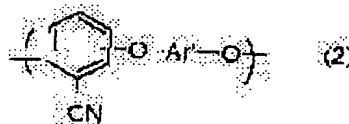
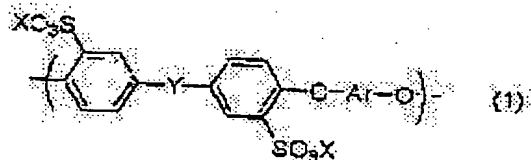
Priority number : 2002295284 Priority date : 08.10.2002 Priority country : JP

(54) POLY(ARYLENE ETHER) COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a poly(arylene ether) compound which is produced by using a monomer with a good polymerizability, has sulfo groups introduced thereinto, is useful for a polyelectrolyte film, and gives a polymeric material excellent in heat resistance, processability and ion conductivity and particularly useful for an ion-conductive film.

SOLUTION: The poly(arylene ether) compound comprises components represented by formula (1) and components represented by formula (2). In formula (1), Ar denotes a bivalent aromatic group; Y denotes a sulfone group or a ketone group; and X denotes H or a monovalent cation species. In formula (2), Ar' denotes a bivalent aromatic group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149779

(P2004-149779A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 65/38

C08J 5/22

C09J 171/00

C09J 181/06

H01M 8/02

F I

C08G 65/38

C08J 5/22

C08J 5/22

C09J 171/00

C09J 181/06

1 O 1

C E Z

テーマコード (参考)

4 F 0 7 1

4 J 0 0 5

4 J 0 4 0

5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-348477 (P2003-348477)

(22) 出願日 平成15年10月7日(2003.10.7)

(31) 優先権主張番号 特願2002-295284 (P2002-295284)

(32) 優先日 平成14年10月8日(2002.10.8)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎

(74) 代理人 100085132

弁理士 森田 俊雄

(74) 代理人 100083703

弁理士 仲村 義平

(74) 代理人 100096781

弁理士 堀井 豊

(74) 代理人 100098316

弁理士 野田 久登

(74) 代理人 100109162

弁理士 酒井 將行

最終頁に続く

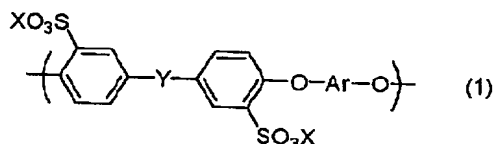
(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンエーテル系化合物、それを含有する組成物、およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合性が良好であるとともに高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

【解決手段】 本発明のポリアリーレンエーテル系化合物によれば、一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むことを特徴とする。

【化1】



ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【化2】／以降削除

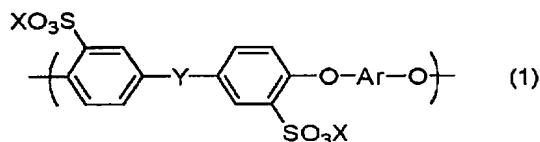
【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分*

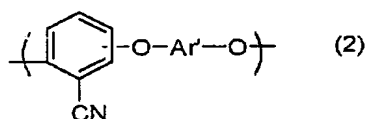
*分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物。

【化1】



ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【化2】

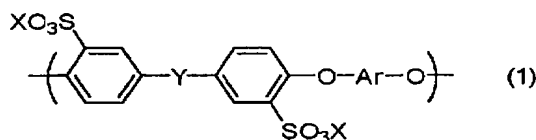


【請求項2】

一般式(1)とともに一般式(3)で示される構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物。

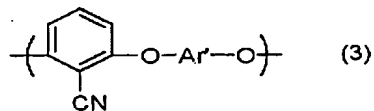
【化3】

※



ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【化4】



★【請求項3】

スルホン酸基含有量が、0.3～3.5 meq/gの範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

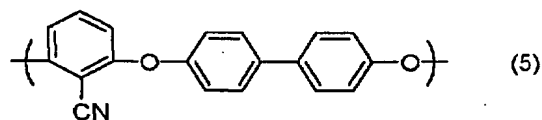
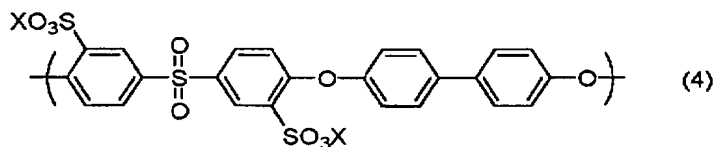
【請求項4】

一般式(4)とともに一般式(5)で示される構成成分を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

【化5】

ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

★



ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリアリーレンエーテル系化合物を50～100質量%含むことを特徴とする組成物。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかに記載の化合物および/または請求項5に記載の組成物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

【請求項7】

平均厚さ50 μmの膜を作製し、5 Mメタノール水溶液を用いて25℃で測定したメタノール透過速度が7 m

$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の値を示すことを特徴とする請求項6に記載のイオン伝導膜。

【請求項8】

請求項6または7に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【請求項9】

請求項8に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【請求項10】

メタノールを燃料として使用することを特徴とする請求項9に記載の燃料電池。

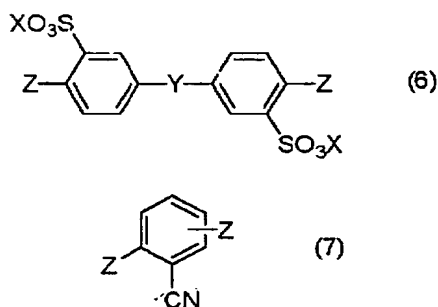
【請求項11】

請求項1～4のいずれかに記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。

【請求項12】

一般式(6)および一般式(7)で表される化合物とビスフェノール系化合物とをモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリアリーレンエーテル系化合物の製造方法。

【化6】



ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。

【請求項13】

請求項1～4のいずれかに記載の化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000 μm の範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項6または7に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質膜として有用なスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や

燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン(R)」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、ナフィオン膜を100℃を越える条件で運転しようとする、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおこり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるものが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】

このような欠点を克服するため、非フッ素系芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。ポリマー骨格としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、芳香族ポリアリーレンエーテルケトン類や芳香族ポリアリーレンエーテルスルホン類などの、芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を有望な構造としてとらえることができ、ポリアリーレンエーテルスルホン系をスルホン化したもの(例えば、非特許文献1参照。)、ポリエーテルエーテルケトン系をスルホン化したもの(例えば、特許文献1参照。)、スルホン化ポリスチレン等が報告されている。しかしながら、これらのポリマーのスルホン化反応により芳香環上に導入されたスルホン酸基は一般に熱により脱離しやすい傾向にあり、これを改善する方法として電子吸引性芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合することで、熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン系化合物が報告されている(例えば、特許文献2参照。)。この場合、モノマーの反応性が低いために、ポリマーを得るのに長時間の重合を必要とする問題が生じている(例えば、非特許文献2参照。)

【特許文献1】特開平6-93114号公報(第15-17頁)

【特許文献2】米国特許出願公開第2002/0091225号明細書(第1-2頁)

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス(Journal of Membrane Science)、(オランダ)1993年、83巻、P. 211-220

【非特許文献2】エーシーエス・ポリマー・プレプリント(ACS Polymer Preprints)、(米国)、2000年、41(2)巻、P. 1388-1389

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、重合性が良好であるとともに高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、芳香環上にスルホン酸を導入したモノマーとともに反応性の高い特定の*10

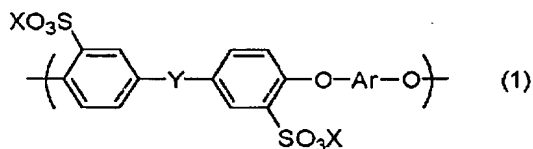
*モノマーを併用して合成したポリアリーレンエーテル系化合物により、上記目的が達成されることを見いだすに至った。

【0006】

本発明は、一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物を提供する。

【0007】

【化1】

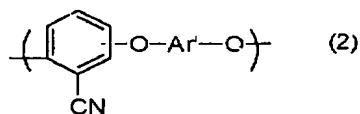


【0008】

ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0009】

【化2】



※【0010】

ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

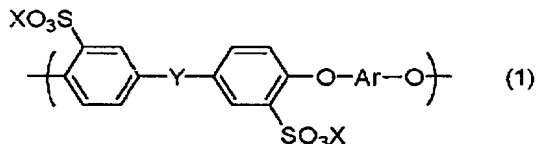
【0011】

本発明はまた、一般式(1)とともに一般式(3)で示される構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物を提供する。

【0012】

【化3】

※

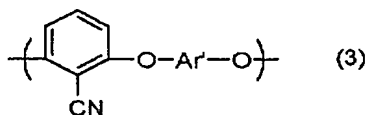


【0013】

ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0014】

【化4】



【0015】

ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

【0016】

好ましくは、スルホン酸基含有量が、0.3~3.5 meq/gの範囲にある。

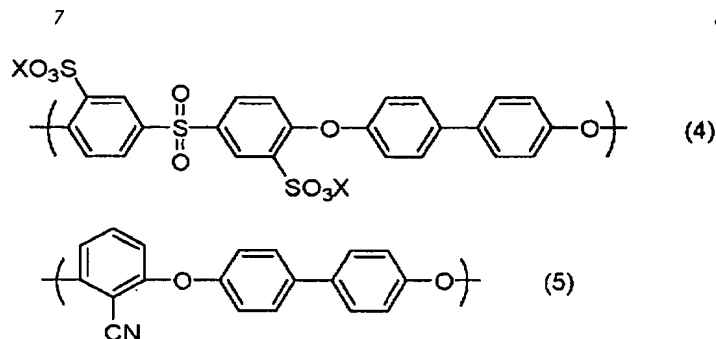
40

【0017】

好ましくは、一般式(4)とともに一般式(5)で示される構成成分を含む。

【0018】

【化5】



【0019】

ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0020】

本発明はまた、上記いずれかに記載のポリアリーレンエーテル系化合物を50～100質量%含むことを特徴とする組成物を提供する。

【0021】

本発明はまた、上記いずれかに記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜を提供する。

【0022】

好ましくは、本発明のイオン伝導膜は、平均厚さ50μmの膜を作製し、5Mメタノール水溶液を用いて25℃で測定したメタノール透過速度が7mmol/m²・sec以下の値を示す。

【0023】

本発明はまた、上記のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体を提供する。

【0024】

本発明はまた、上記の複合体を含有することを特徴とする燃料電池を提供する。

【0025】

好ましくは、本発明の燃料電池は、メタノールを燃料として使用する。

【0026】

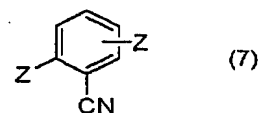
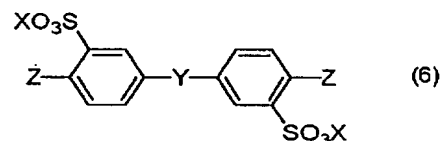
本発明はまた、上記のポリアリーレンエーテル系化合物を含有することを特徴とする接着剤を提供する。

【0027】

本発明はまた、一般式(6)および一般式(7)で表される化合物とビスフェノール系化合物とをモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする上記に記載のポリアリーレンエーテル系化合物の製造方法を提供する。

【0028】

【化6】



【0029】

ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。

【0030】

本発明はまた、上記のポリアリーレンエーテル系化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000μmの範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする上記に記載のイオン伝導膜の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0031】

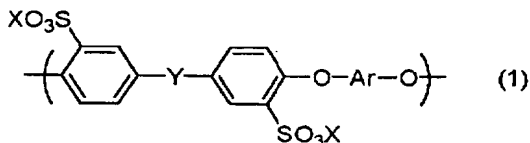
本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル系化合物により、イオン伝導性だけでなく耐熱性、加工性および寸法安定性に優れた、燃料電池などの高分子電解質として際立った性能を示す材料を提供することができる。また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル系化合物は、メタノール透過性が低いという特徴もあり、ダイレクトメタノール型燃料電池用の高分子電解質膜としても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、芳香環上にスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を提供するものである。すなわち、電子吸引性の芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーとして、3,3'-ジスルホ

の類似化合物を用いてポリアリーレンエーテルを合成することにより、高温でもスルホン酸基が脱離しにくいポリマーを提供することができるとともに、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体またはその類似化合物とともに2, 6-ジクロロベンゾニトリルまたはその類似化合物を併用していることにより、重合性の低い3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体またはその類似化合物を*

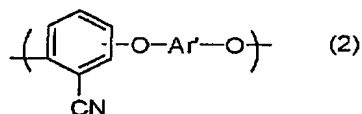


【0035】

ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0036】

【化8】



【0037】

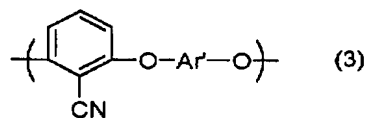
ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

【0038】

上記一般式(2)で示される構成成分は、下記一般式(3)で示される構成成分であることが好ましい。

【0039】

【化9】



【0040】

ただし、Ar'は2価の芳香族基を示す。

【0041】

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物においては上記一般式(1)および一般式

*使用していても短時間で高重合度のポリアリーレンエーテル化合物が得られる特徴も有している。

【0033】

すなわち、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むことを特徴とする。

【0034】

【化7】

(2)で示される以外の構造単位が含まれていてもかまわない。このとき、上記一般式(1)または一般式

(2)で示される以外の構造単位は本発明のスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテルの50質量%以下であることが好ましい。50質量%以下とすることにより、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の特性を活かした組成物とすることができる。

【0042】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、スルホン酸基含有量が0.3~3.5 meq/gの範囲にあることが好ましい。0.3 meq/gよりも少ない場合には、イオン伝導膜として使用したときに十分なイオン伝導性を示さない傾向があり、3.5 meq/gよりも大きい場合にはイオン伝導膜を高温高湿条件においた場合に膜膨潤が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向がある。なお、スルホン酸基含有量は後述する滴定により求めることができる。より好ましくは1.0~3.0 meq/gである。

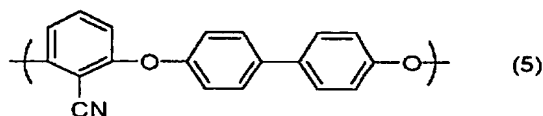
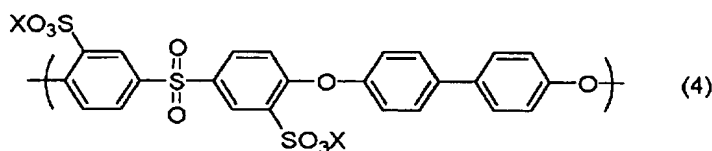
【0043】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、下記一般式(4)とともに一般式

(5)で示される構成成分を含むものが特に好ましい。ビフェニレン構造を有していることにより高温高湿条件での寸法安定性に優れるとともに、フィルムの強靱性も高いものとなる。

【0044】

【化10】



【0045】

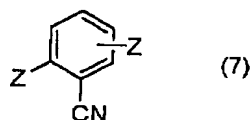
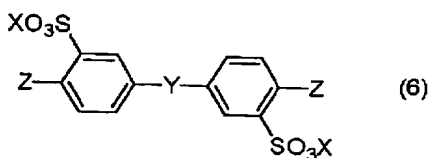
ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0046】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式(6)および一般式(7)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することができる。一般式(6)で表される化合物の具体例としては、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルケトン、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、およびそれらのスルホン酸基が1価カチオン種との塩になったもの等が挙げられる。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でも良く、これらに制限される訳ではない。一般式(7)で表される化合物としては、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、2,4-ジクロロベンゾニトリル、2,4-ジフルオロベンゾニトリル、等を挙げることができる。

【0047】

【化11】



【0048】

ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。本発明において、上記2,6-ジクロロベンゾニトリルおよび2,4-ジクロロベンゾニトリルは、異性体の関係にあり、いずれを用いたとしても良好なイオン伝導性、耐熱性、加工性および寸法安定性を達成することができる。その理

由としては両モノマーとも反応性に優れるとともに、小さな繰り返し単位を構成することで分子全体の構造をより硬いものとしていと考えられている。

【0049】

上述の芳香族求核置換反応において、上記一般式(6)、(7)で表される化合物とともに各種活性化ジフルオロ芳香族化合物やジクロロ芳香族化合物をモノマーとして併用することもできる。これらの化合物例としては、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニル等が挙げられるがこれらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。

【0050】

また、上述の一般式(1)で表される構成成分中のArおよび上述の一般式(2)で表される構成成分中のAr'は、一般には芳香族求核置換重合において上述の一般式(6)、(7)で表される化合物とともに使用される芳香族ジオール成分モノマーより導入される構造である。このような芳香族ジオールモノマーの例としては、4,4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反

応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香族ジオールは、単独で使うことができるが、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。

【0051】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物を芳香族求核置換反応により重合する場合、上記一般式(6)および一般式(7)で表せる化合物を含む活性化ジフルオロ芳香族化合物および／またはジクロロ芳香族化合物と芳香族ジオール類を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。重合は、0～350℃の温度範囲で行うことができるが、50～250℃の温度であることが好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されても良い。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等があげられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にしようするものであれば、これらに限定されず使用することができる。芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50質量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5質量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50質量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。

【0052】

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、後で述べる方法により測定したポリマー対数粘度が0.1以上であることが好ましい。対数粘

度が0.1よりも小さいと、イオン伝導膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。還元比粘度は、0.3以上であることがさらに好ましい。一方、還元比粘度が5を超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

【0053】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、単体として使用することができるが、他のポリマーとの組み合わせによる組成物として使用することもできる。これらのポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン12などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。ポリベンズイミダゾールやポリビニルピリジンなどの塩基性ポリマーとの組成物は、ポリマー寸法性の向上のために好ましい組み合わせと言える、これらの塩基性ポリマー中に、さらにスルホン酸基を導入しておく、組成物の加工性がより好ましいものとなる。これら組成物として使用する場合には、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは70質量%以上100質量%未満である。本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の含有量が組成物全体の50質量%未満の場合には、この組成物を含むイオン伝導膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。なお、本発明の組成物は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡

剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでも良い。

【0054】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその組成物は、押し出し、紡糸、圧延またはキャストなど任意の方法で繊維やフィルムなどの成形体とすることができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、メタノール、エタノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。溶液中の化合物濃度は0.1~50質量%の範囲であることが好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1質量%未満であると良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50質量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。溶液から成形体を得る方法は従来から公知の方法を用いて行うことができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、化合物を溶解する溶媒と混和することができる化合物非溶媒への浸漬等によって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が、有機溶媒の場合には、加熱又は減圧乾燥によって溶媒を留去させることが好ましい。この際、必要に応じて他の化合物と複合された形で繊維状、フィルム状、ペレット状、プレート状、ロッド状、パイプ状、ボール状、ブロック状などの様々な形状に成形することもできる。溶解挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形ができる点で好ましい。このようにして得られた成形体中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでも良いが、必要に応じて酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。

【0055】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその組成物からイオン伝導膜を作製することもできる。イオン伝導膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してイオン伝導膜を得ることができる。当該溶液としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機極性溶媒を用いた溶媒や、場合によってはアルコール系溶媒なども使用することができる。溶媒の除去は、乾燥によることがイオン伝導膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10~1000

μm であることが好ましい。より好ましくは50~500 μm である。溶液の厚みが10 μm よりも薄いとイオン伝導膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、1000 μm よりも厚いと不均一な高分子電解質膜ができやすくなる傾向にある。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。本発明のイオン伝導膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には5~200 μm であることが好ましく、5~50 μm であることがさらに好ましく、5~20 μm であることが最も好ましい。イオン伝導膜の厚みが5 μm より薄いとイオン伝導膜の取扱が困難となり燃料電池を作製した場合に短絡等が起こる傾向にあり、200 μm よりも厚いとイオン伝導膜の電気抵抗値が高くなり燃料電池の発電性能が低下する傾向にある。イオン伝導膜として使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでも良いが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。また、イオン伝導膜のイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。イオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である場合には、そのイオン伝導膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあり、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 未満である場合には燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。

【0056】

本発明のイオン伝導膜は、メタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池にも有用であることが特徴である。平均厚さ50 μm の膜を作製し、5Mメタノール水溶液を用いて25℃で測定したメタノール透過速度が $7 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の値を示すイオン伝導膜が好ましい（測定法については後述する）。メタノール透過速度は $4 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下であればさらに好ましく、 $1 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下であればより好ましい。このようなメタノール透過性を示すときに特に優れた発電特性を示すためである。なお、膜厚が異なるとメタノール透過速度は一般に大きく異なる傾向を示す。このためメタノール透過性評価は平均厚み500 μm の試料を作成して評価しているが、実際に燃料電

池用イオン伝導膜として使用する際には、特に膜厚を限定しているわけではない。平均厚み50 μ mの膜とは、実質上は平均厚み48 μ mから平均厚み52 μ mの範囲に入っているものを示すものとする。

【0057】

また、上述した本発明のイオン伝導膜またはフィルム等を電極に設置することによって、本発明のイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を得ることができる。この接合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布しイオン伝導膜と電極とを接着する方法またはイオン伝導膜と電極とを加熱加圧する方法等がある。この中でも本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその組成物を主成分とした接着剤を電極表面に塗布して接着する方法が好ましい。イオン伝導膜と電極との接着性が向上し、また、イオン伝導膜のイオン伝導性を損なうことが少なくなると考えられるためである。

【0058】

上述したイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を用いて、燃料電池を作製することもできる。本発明のイオン伝導膜またはフィルム等は、耐熱性、加工性、イオン伝導性および寸法安定性に優れているため、高温での運転にも耐えることができ、作製が容易で、良好な出力を有する燃料電池を提供することができる。また、メタノールを直接燃料とする燃料電池として使用することも好ましい。

【実施例】

【0059】

以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

【0060】

溶液粘度：ポリマー粉末を0.5g/dlの濃度でN-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln[t_a/t_b]/c$ で評価した(t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度)。

【0061】

TGA：島津製作所製熱重量測定計(TGA-50)を用い、アルゴン雰囲気中、昇温速度10℃/minで測定を行った(途中、150℃で30分保持して水分を十分除去する)。

イオン伝導性測定：自作測定用プローブ(ポリテトラフルオロエチレン製)上で短冊状膜試料の表面に白金線(直径：0.2mm)を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン(株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250FREQU

ENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

$$\text{導電率} [S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$$

メタノール透過速度：イオン交換膜の液体燃料透過速度はメタノールの透過速度として、以下の方法で測定した。25℃に調整した5M(モル/リットル)のメタノール水溶液に24時間浸漬した平均厚み50 μ mのイオン交換膜(平均厚みが48 μ mから52 μ mの範囲に入っているものを平均厚み50 μ mの膜とする)をH型セルに挟み込み、セルの片側に100mlの5Mメタノール水溶液を、他方のセルに100mlの超純水(18M $\Omega \cdot cm$)を注入し、25℃で両側のセルを攪拌しながら、イオン交換膜を通して超純水中に拡散してくるメタノール量をガスクロマトグラフを用いて測定することで算出した(イオン交換膜の面積は、2.0cm²)。

20 【0062】

発電評価：Pt/Ru触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社TEC61E54)に少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えて湿らせた後、デュボン社製20%ナフィオン溶液(品番：SE-20192)を、Pt/Ru触媒担持カーボンとナフィオンの重量比が2.5：1になるように加えた。次いで攪拌してアノード用触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、ガス拡散層となる東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が2mg/cm²になるようにスクリーン印刷により塗布乾燥して、アノード用電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。また、Pt触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社TEC10V40E)に少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えて湿らせた後、デュボン社製20%ナフィオン溶液(品番：SE-20192)を、Pt触媒担持カーボンとナフィオンの重量比が2.5：1となるように加え、攪拌してカソード用触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、撥水加工を施した東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が1mg/cm²となるように塗布・乾燥して、カソード用電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。上記2種類の電極触媒層付きカーボンペーパーの間に、膜試料を、電極触媒層が膜試料に接するように挟み、ホットプレス法により130℃、8MPaにて3分間加圧、加熱することにより、膜-電極接合体とした。この接合体をElectrochem社製評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込み、燃料電池発電試験機(株式会社東陽テクニカ製)を用いて発電試験を行った。発電は、セル温度40℃で、アノードおよびカソードにそれぞれ40℃に調整した2mol/lのメタノール水溶液(1.5ml/mi

n) および高純度酸素ガス (80 ml/min) を供給しながら行った。

【0063】

スルホン酸基含有量：窒素雰囲気下で一晩乾燥した試料の重量をはかり、水酸化ナトリウム水溶液と攪拌処理した後、塩酸水溶液による逆的定でイオン交換容量 (IEC) を求めた。

【0064】

(実施例1)

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニル
スルホン2ナトリウム塩 (略号: S-DCDPS) 5. 2335 g (0.01065 mole)、2, 6-ジクロロベンゾニトリル (略号: DCBN) 2. 3323 g (0.013559 mole)、4, 4'-ビフェノール 4. 5086 g (0.02421 mole)、炭酸カリウム 3. 8484 g (0.02784 mole)、モレキュラーシーブ 2. 61 g を 100 ml 四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35 ml の NMP を入れて、150℃で一時間攪拌した後、反応温度を 195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた (約5時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は 1. 24 を示した。

【0065】

ポリマー 1 g を NMP 5 ml に溶解し、ホットプレート上ガラス板に約 200 μm 厚にキャストし、フィルム状になるまで NMP を留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、希硫酸 (濃硫酸 6 ml、水 300 ml) 中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。得られたフィルムの IR スペクトルを図 1 に示す。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0. 17 S/cm の値を示した。本フィルムの熱重量測定による 3% 重量減少温度 (200℃での試料重量を基準にして *

*測定) は 389℃であった。滴定で求めた IEC は 2. 03 を示した。

【0066】

(実施例2)

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニル
スルホン2ナトリウム塩 (略号: S-DCDPS) を 3. 9251 g (0.00799 mole)、2, 6-ジクロロベンゾニトリル (略号: DCBN) を 2. 7904 g (0.01622 mole) とする以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、ポリマーを得た。ポリマーの対数粘度は、1. 58 を示した。

【0067】

温度を調整したポリマー-NMP 溶液を、ホットプレート上ガラス板に厚みを調節してキャストし、フィルム状になるまで NMP を留去した後、水中に一晩以上浸漬することで、厚さ平均 50 μm のフィルムを調整した。得られたフィルムは、希硫酸 (濃硫酸 6 ml、水 300 ml) 中で1時間処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間浸漬することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0. 11 S/cm の値を示した。本フィルムの熱重量測定による 3% 重量減少温度 (200℃での試料重量を基準にして測定) は 389℃であった。滴定で求めた IEC は 1. 60 を示した。メタノール透過速度は、3. 92 mmol/m²・sec を示した。得られたフィルムを沸騰水中5時間浸漬しても、膜形態を良好に保持していた。

【0068】

(実施例3)

実施例 2 において S-DCDPS と DCBN の比率を変えてポリマーを合成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。また、S-DCDPS : DCBN = 38 : 62 (モル比) から得られたポリマーフィルムの IR スペクトルと TGA チャートを図 2、3 に示す。

【0069】

【表1】

モノマー比(モル比)		反応時間 (hr)	対数粘度 (dl/g)	導電率 (S/cm)	3%減量温度 (℃)	メタノール透過速度 (mmol/m ² ・sec)
S-DCDPS	DCBN					
22	78	3	1.37	0.03	379	2.27
23	77	6	1.00	0.04	367	2.60
28	72	6	1.09	0.07	385	3.87
38	62	5	0.77	0.14	380	5.68
50	50	9	1.15	0.22	369	8.45
60	40	6	0.99	0.27	382	10.5
70	30	11	1.10	0.36	351	12.0
80	20	9	0.84	0.45	324	14.5

【0070】

(比較例1)

実施例 1 において DCBN を用いずにポリマーを合成

したところ、得られたポリマーは水溶性となり、イオン伝導膜としての評価をすることは出来なかった。

【0071】

(比較例2)

実施例1においてS-DCDPSを用いずにポリマーを合成したところ、反応時間2.5時間で対数粘度2.76のポリマーが得られた。フィルムのイオン伝導性は測定限界以下だった。

【0072】

(比較例3)

実施例1においてDCBNの代わりに4,4'-ジクロロフェニルスルホン3.8934g(0.013559mole)を用いて重合したところ、対数粘度0.70のポリマーを得るのに、16時間を要した。

【0073】

(実施例4)

4,4'-ビスフェノールの代わりにビスフェノールA 5.5199gを用いる以外は実施例2と同様にして重合を行い、ポリマーを得た。ポリマーの対数粘度は、1.31を示した。作製したフィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.14S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度は362℃であった。滴定で求めたIECは1.52を示した。メタノール透過速度は、6.61mmol/m²・secを示した。得られたフィルムを沸騰水中5時間浸漬しても、膜形態を良好に保持していた。

【0074】

(実施例5)

実施例2において、2,6-ジクロロベンゾニトリルの代わりに等モル量の2,4-ジフルオロベンゾニトリルを用いてポリマーを合成した。ポリマーの対数粘度は、0.61を示した。作製したフィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.11S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度は371℃であった。滴定で求めたIECは1.59を示した。メタノール透過速度は、4.24mmol/m²・secを示した。得られたフィルムを沸騰水中5時間浸漬しても、膜形態を良好に保持していた。

【0075】

(実施例6)

実施例3においてS-DCDPS:DCBN=38:62(モル比)で得られたポリマーから作製したフィルムを用いて、発電評価を実施した。得られた結果を図4に示す。デュポン社製ナフィオン112(R)フィルムを用いて、同様に評価したものに比べ、優れた発電特性を示していることが認められた。

【0076】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル系化合物により、イオン伝導性だけでなく耐熱性、加工性および寸法安定性に優れた、高分子電解質材料を提供することができる。これらは、イオン伝導膜として、水素やメタノールを原料として使用する燃料電池や水電解槽に使うことができるが、各種電池用電解質、表示素子、センサー、バインダー類、添加剤などとしても利用することが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0078】

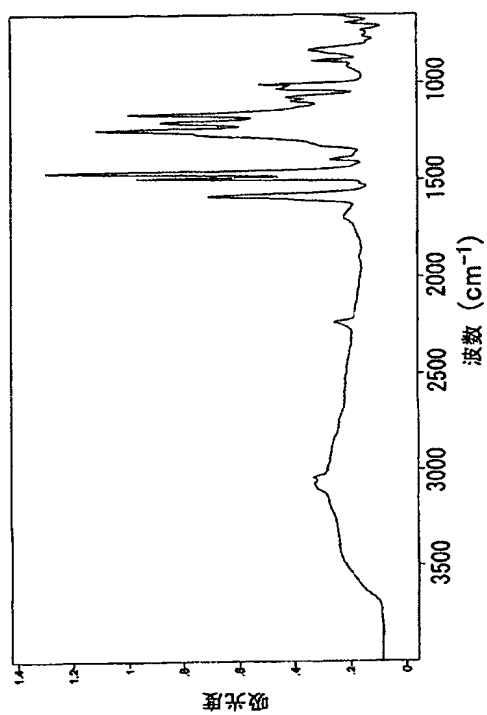
【図1】S-DCDPS:DCBN=44:56で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルのIRスペクトルである。

【図2】S-DCDPS:DCBN=38:62で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルのIRスペクトルである。

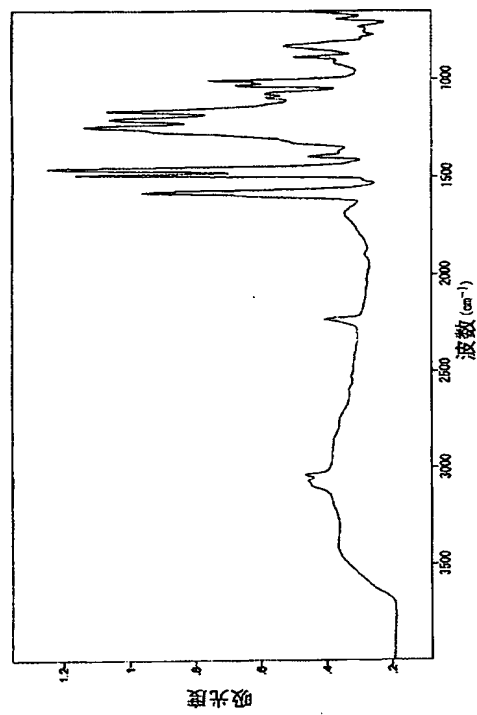
【図3】S-DCDPS:DCBN=38:62で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルのTGAチャートである。

【図4】S-DCDPS:DCBN=38:62で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルおよびナフィオン112(R)の発電特性である。

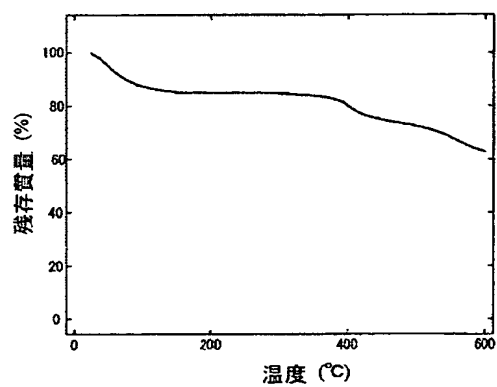
【図1】



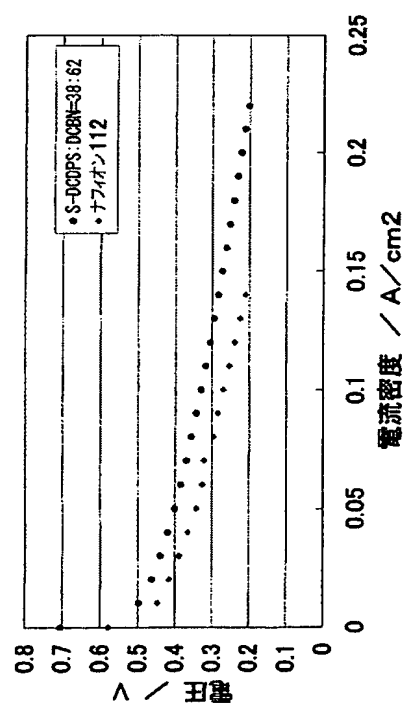
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷H 0 1 M 8/10
// C 0 8 L 71:10

F I

H 0 1 M 8/02 P
H 0 1 M 8/10
C 0 8 L 71:10

テーマコード (参考)

(72) 発明者 坂口 佳充

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 北村 幸太

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 永原 重徳

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山下 全広

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4F071 AA51 AA64 AF42 AF45 AH15 BA02 BB02 BC01 BC12 FA01

FA05 FB01 FB07 FC01 FD05

4J005 AA24 BA00

4J040 BA031 BA032 DA001 DA002 DF001 DF002 EB031 EB032 EC001 EC002

ED001 ED002 EE061 EE062 EG001 EG002 EH021 EH022 EJ021 EJ022

EJ031 EJ032 GA19 GA25 KA32 LA08 LA09

5H026 AA06 AA08 BB00 BB03 CX05 EE18 HH00 HH03 HH05